

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК: 54-724

DOI 10.17223/24135542/4/1

А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин

Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

Влияние ультрафиолетового облучения на термическую стабильность хлорида серебра

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-05385).

Исследовано влияние ультрафиолетового облучения с длиной 365 нм в процессе синтеза на термическую стабильность хлорида серебра. Установлено, что термическая стабильность зависит от метода синтеза хлорида серебра. При синтезе AgCl в избытке ионов серебра энергия сублимации увеличивается в 1,8 раза в сравнении с необлученным хлоридом серебра. В то же время для хлорида серебра, синтезированного в избытке ионов хлора, термическая стабильность уменьшается почти в 2 раза. Различие в термической стабильности с тем, что в процессе ультрафиолетового облучения образцов, синтезированных в избытке ионов хлора, на поверхности частиц образуется пленка восстановленного серебра.

Ключевые слова: хлорид серебра; ультрафиолетовое облучение; термическая стабильность.

Введение

Хлорид серебра (AgCl) широко применяется как светочувствительный компонент фотографических эмульсий в фотоматериалах [1]. Кроме того, он используется в современных энергоаккумулирующих системах для изготовления аккумуляторных батарей «Cl – Ag – Zn» в качестве компонента электродов в химических источниках тока и стандартных хлорсеребряных электродов в аналитической химии при определении примесей благородных металлов [2], для оценки коррозионной стойкости порошков и сплавов [3], для определения электродных потенциалов золей серебра и золота [4]. Несмотря на обширные области применения хлорида серебра до настоящего времени полностью не изучено влияние высокоэнергетических воздействий и излучения на его термохимическую стабильность. К настоящему времени установлено, что воздействие потоков ускоренных электронов, так же как и воздействие высокочастотного электромагнитного излучения, приводит к существенному изменению физико-химических свойств неорганических материалов, в частности нанопорошков металлов [5–7]. Изменение физико-химических свойств материалов можно диагностировать с помощью методов рентгенофазового (РФА) [8, 9] и рентгеноструктурного

(РСА) [10] анализов, а также метода дифференциально-термического анализа (ДТА) [11].

Для хлорида серебра, как для фоточувствительного в видимой области электромагнитного спектра материала, важно установить влияние длительного ультрафиолетового (УФ) облучения на изменение его физико-химических свойств. Причем такие методы анализа, как РФА и РСА, позволяют определить фазовые и структурные изменения в кристаллической решётке материала, но не позволяют оценить изменение термохимических свойств хлорида серебра. Таким образом, для более активного использования AgCl в современных технологиях актуальным является исследование влияния электромагнитного излучения ультрафиолетовой области спектра на изменение термохимических свойств хлорида серебра с помощью метода дифференциально-термического анализа.

Целью работы являлось определение влияния УФ-облучения на изменение термохимических параметров хлорида серебра.

Методы получения и характеристики образцов

Для проведения исследований хлорид серебра синтезировали путем смешения водных растворов NaCl и AgNO_3 . Для получения AgCl с избытком ионов Ag^+ в раствор AgNO_3 вливали раствор NaCl , для получения AgCl с избытком ионов Cl^- в раствор NaCl вливали раствор AgNO_3 . В ранних работах установлено, что основной тип разупорядоченности в кристаллической решётке хлорида серебра – дефекты Френкеля в катионной решётке.

Электронные микроскопические исследования синтезированного AgCl проводили с использованием микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol». Для микроанализа использовали рентгеновский микроанализатор фирмы «Link» (приставка EDX для растрового электронного микроскопа). Термические свойства AgCl исследовали с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета, термоанализатор STD Q600. Образцы AgCl помещали в чашки Петри и устанавливали под источник УФ, время экспонирования составляло 4, 8, 12, 16, 24 ч. В качестве излучателя в работе использовали ртутно-кварцевую лампу высокого давления ПРК-2 с максимальной интенсивностью на длине волны 365(366) нм (сдвоенная полоса).

Результаты экспериментов

На рис. 1, *а* приведены микрофотографии AgCl , полученного в избытке ионов Ag^+ (обозначено AgCl-1), на рис. 1, *б* – полученного в избытке ионов Cl^- (обозначено AgCl-2).

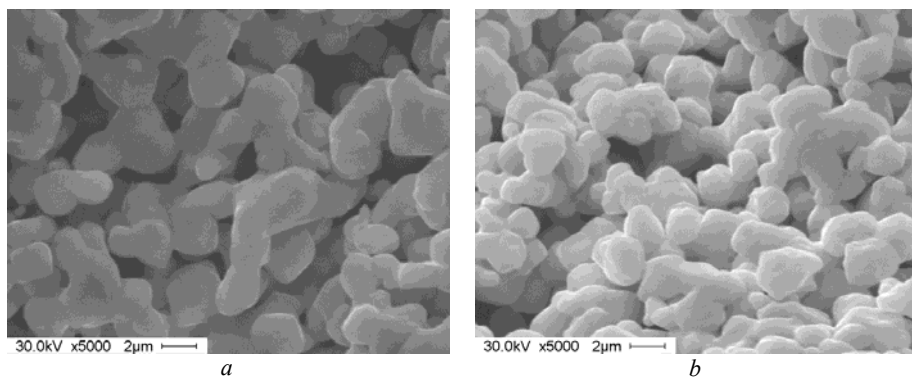


Рис. 1. Микрофотографии исходных порошков AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b)

По данным электронной микроскопии, на микрофотографиях видно, что AgCl-2 обладает более мелкой, «рыхлой» структурой с диаметром отдельных частиц ~ 2 мкм, в то время как AgCl-1 представляет собой агломерированные структуры ~ 6 мкм длиной и диаметром ~ 4 мкм.

На рис. 2 представлены термограммы AgCl-1 (рис. 2, a) и AgCl-2 (рис. 2, b).

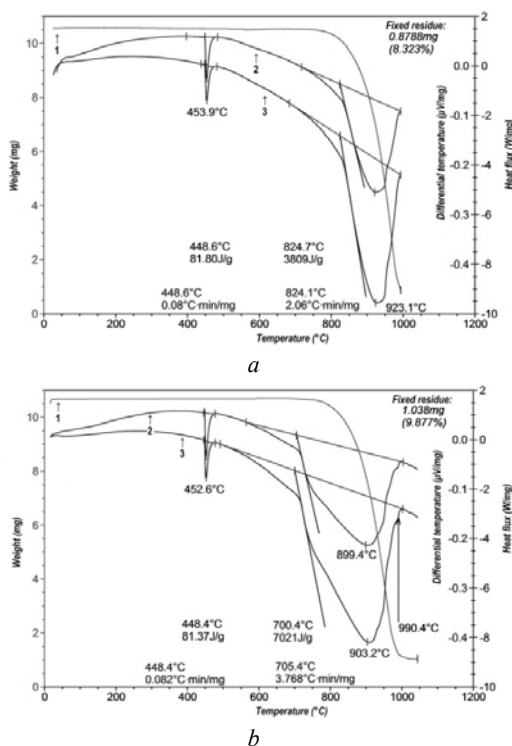


Рис. 2. Термограммы исходных порошков AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b): 1 – зависимость массы от температуры обозначена цифрой, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3

Согласно данным ДТА поглощенная при сублимации энергия составляет 3 809 и 7 021 Дж/г соответственно. Согласно данным микроанализа атомное соотношение серебра к хлору (Ag:Cl) для образца AgCl-1 составляет 1,026:1, а для образца AgCl-2 – 1,007:1.

Экспериментально установлено, что заметное изменение морфологии и термических свойств объемных образцов происходило после облучения более 12 ч. При дальнейшем облучении не наблюдалось сколько-нибудь значительного изменения этих свойств. На рис. 3 представлены микрофотографии образцов AgCl после их облучения в течение 16 ч.

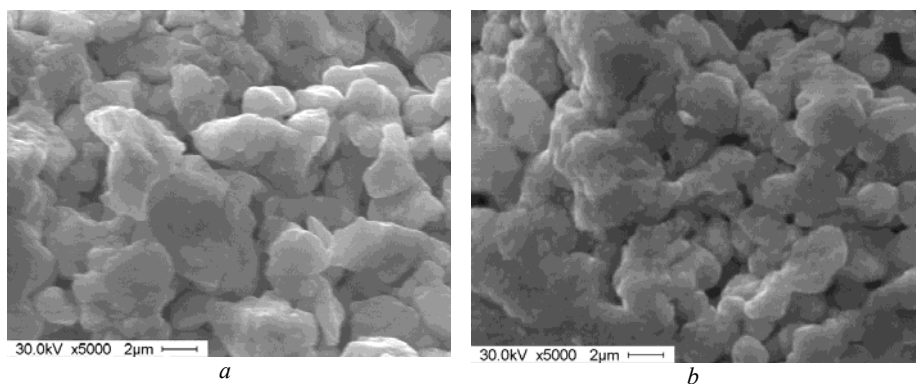
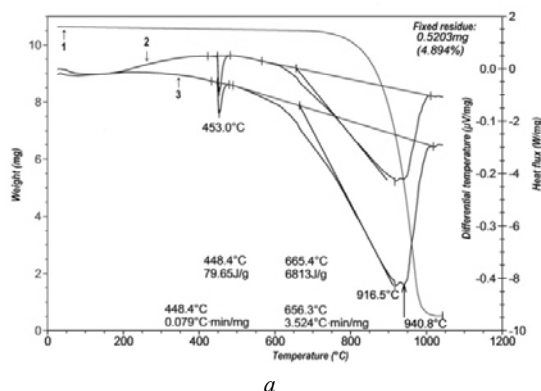


Рис. 3. Микрофотографии порошков AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b) после УФ-облучения (16 ч)

Сравнивая микрофотографии исходных образцов (см. рис. 1) с микрофотографиями рис. 3 видно, что после облучения произошла агломерация частиц. Агломераты хлорида серебра, полученного в избытке хлорид-ионов (рис. 3, b), имеют фрагменты меньших размеров (от ~ 2 до ~ 6 мкм в диаметре) и менее четко выраженные границы между фрагментами в сравнении с агломератами хлорида серебра (от ~ 2 до ~ 8 мкм в диаметре), полученного в избытке ионов серебра (рис. 3, a). На рис. 4 приведены термограммы образцов AgCl, полученных при различных условиях, после облучения в течение 16 ч.



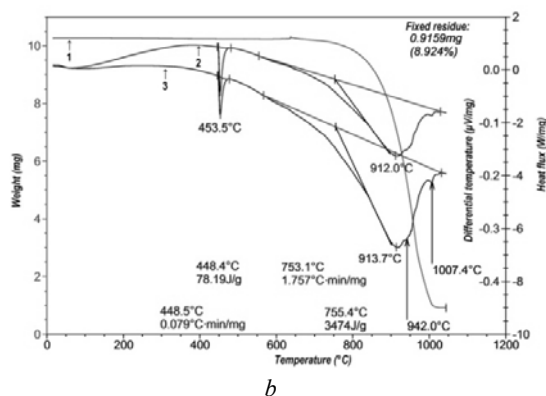


Рис. 4. Термограмма образцов AgCl-1 (a) и AgCl-2 (b) после облучения

Таким образом, теплоты сублимаций для образцов AgCl-1 и AgCl-2 до облучения составляют 3 809 и 7 021 Дж/г, а после облучения – 6 813 и 3 474 Дж/г соответственно. Согласно данным микроанализа, после облучения атомное соотношение серебра хлора (Ag:Cl) для образца AgCl-1 составляет 1,045:1, а для образца AgCl-2 – 1,029:1.

Заключение

Согласно проведенным экспериментам в зависимости от условий синтеза кристаллы хлорида серебра существенно различаются по свойствам: хлорид серебра, синтезированный в избытке ионов серебра, после облучения характеризуется теплотой сублимации 6 813 Дж/г, т.е. его теплота сублимации увеличивается примерно в 1,8 раза. В то же время хлорид серебра, синтезированный в избытке ионов хлора, характеризуется уменьшением теплоты сублимации примерно в 2 раза. Известно, что наличие хлорид-ионов в кристаллической решетке уменьшает скорость фотолиза при облучении [1]. По-видимому, за время облучения (16 ч) на поверхности полученного из избытка ионов серебра хлорида серебра сформировалась сплошная пленка металлического серебра, в то время как на поверхности полученного из избытка хлорид-ионов хлорида серебра сплошной пленки серебра не образовалось. Наличие сплошной пленки серебра, температура плавления которого близка к 960°C, препятствовало испарению хлорида серебра: если до облучения температура интенсивного испарения составляла ~800°C (см. рис. 2, a), то после облучения она понизилась до ~750°C. Температура интенсивной сублимации хлорида серебра, полученного из избытка ионов хлора, составляла ~800°C и практически не изменилась после облучения. Повышение теплоты сублимации хлорида серебра с избытком ионов серебра, вероятно, связано с дополнительными затратами энергии на сублимацию в связи с уменьшением доли поверхности, не занятой слоем серебра. Понижение теплоты сублимации хлорида серебра с избыт-

ком хлорид-ионов объясняется отсутствием сплошной пленки серебра и каталитическим действием сформированных в процессе облучения кластеров серебра.

Литература

1. Calvert J.G., Pitts J.N. Photochemistry. New York : Wiley & Sons, 1966. 899 p.
2. Oskina Y., Pakrieva E., Ustinova E., Kryazhov A. Decomposition and preconcentration methods for the determination of Pt, Pd, Re, in Raw Materials // Advanced materials research. 2014. Vol. 1040. P. 278–281.
3. Korshunov A.V. Kinetics of the oxidation of an electroexplosion iron nanopowder during heating in air // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6, No. 3. P. 368–375.
4. Perevezentseva D.O., Gorchakov E.V. Electrochemical Response of Gold Nanoparticles at a Graphite Electrode // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 1040. P. 297–302.
5. Mostovshchikov A.V., Il'in A.P., Chumerin P.Yu., Yushkov Yu.G., Vaulin V.A., Alekseev B.A. The Influence of Microwave Radiation on the Thermal Stability of Aluminum Nanopowder // Tech. Phys. Lett. 2016. Vol. 42. P. 344–346.
6. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // Журнал технической физики. 2012. Т. 82, вып. 8. С. 140–142.
7. Ильин А.П., Тимченко Н.А., Мостовщиков А.В., Роот Л.О., Звягинцева Е.С., Галимов Р.М. Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения // Известия вузов. Физика. 2011. № 11 (3). С. 307–311.
8. Il'in A.P., Mostovshchikov A.V., Timchenko N.A. Phase Formation Sequence in Combustion of Pressed Aluminum Nanopowder in Air Studied by Synchrotron Radiation // Combust. Explo. Shock. 2013. Vol. 49. P. 320–324.
9. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Захарова М.А. Запасание энергии нанопорошком алюминия в напряженно-деформированном состоянии кристаллической решетки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, № 2. С. 77–80.
10. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis. NY : John Wiley & Sons, 1974.
11. Hauffe K. Reactions in and on solids, U.S. Atomic Energy Commission : Division of Technical Information, 1962.

Авторский коллектив:

Мостовщиков Андрей Владимирович, канд. техн. наук, инженер кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: rasembellum@mail.ru

Ильин Александр Петрович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 7–14. DOI: 10.17223/24135542/4/1

A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin

Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)

The influence of the UV-radiation on the thermal stability of the AgCl

Silver chloride is widely used as light-sensitive element of photographic emulsions in photo materials. Despite widespread use of silver chloride such important photochemical charac-

teristic as influence of ultra-violet radiation on its physicochemical characteristics is not widely explored. The work is aimed to define the influence of ultraviolet radiation on thermal stability (sublimation energy) of silver chloride.

Mercury-quartz lamp of high pressure with maximal intensity on wave-length 365 nm was used as an emitter. Samples of AgCl were placed in Petri dish and were put under the ultra-violet lamp.

According to the experiments, crystals of silver chloride were differed depending on synthesis conditions: silver chloride synthesized in excess of silver ions was characterized by heat of sublimation about 6813 J/g, what meant that its heat of sublimation rises by 1.8 times. At the same time silver chloride, synthesized in excess of chloride ions was characterized by decrease of heat of sublimation by ~ 2 times. It is known that presence of chloride ions in the lattice decreased speed of photolysis during irradiation. Apparently a solid surface film of metallic silver was formed on surface of silver chloride synthesized in excess of silver chloride during time of irradiation, while there was no film on surface of silver chloride synthesized in excess of chloride ions. The presence of the solid surface film of silver with melting temperature of 960° C obstructed evaporating of silver chloride: temperature of intensive vaporization of original sample was ~ 800 °C, while after irradiation it decreased to ~ 750 °C. Temperature of intensive sublimation of sample synthesized in excess of chloride ions was ~ 800 °C and changed insignificantly after irradiation. Growth of heat of sublimation of silver chloride with excess of silver ions is, seemingly, connected with energy expenditure on sublimation due to decrease in proportion of surface which is not covered with silver. Reduction of heat of sublimation of silver chloride with excess of chloride ions was explained by absence of the solid surface film of silver and catalytic effect of silver agglomerates formed during the process of irradiation.

Keywords: aluminum chloride; ultraviolet radiation; thermal stability.

References

1. Calvert J. G., Pitts J.N. Photochemistry. Wiley & Sons: New York; 1966. 899 p.
2. Oskina Y., Pakrieva E., Ustinova E., Kryazhov A. Decomposition and preconcentration methods for the determination of Pt, Pd, Re, in Raw Materials. *Advanced materials research*. 2014;1040:278–281.
3. Korshunov A.V. Kinetics of the oxidation of an electroexplosion iron nanopowder during heating in air. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2012;6(3):368–375.
4. Perevezentseva D.O. Gorchakov E.V. Electrochemical Response of Gold Nanoparticles at a Graphite. *Electrode Advanced Materials Research*. 2014;1040:297–302.
5. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Chumerin P.Yu., Yushkov Yu.G., Vaulin V.A., Alekseev B.A. The Influence of Microwave Radiation on the Thermal Stability of Aluminum Nanopowder. *Tech. Phys. Lett.* 2016;42(4):344–346.
6. Il'in A.P., Root L.O., Mostovshnikov A.V. Povyshenie zapasennoj energii v nanoporoshkah metallov. *Zhurnal tehnichejskoj fiziki*. 2012;82(8):140–142. In Russian
7. Il'in A.P., Timchenko N.A., Mostovshnikov A.V., Root L.O., Zvjaginceva E.S., Galimov R.M. Izuchenie zarozhdenija, rosta i formirovaniya AlN pri gorenii v vozduhe nanoporoshka aljuminija s ispol'zovaniem sinhrotronnogo izlucheniya. *Izvestija vuzov. Fizika*. 2011;11(3):307–311. In Russian
8. Il'in A.P., Mostovshnikov A.V., Timchenko N.A. Phase Formation Sequence in Combustion of Pressed Aluminum Nanopowder in Air Studied by Synchrotron Radiation. *Combust. Explo. Shock*. 2013;49:320–324.
9. Mostovshnikov A.V., Il'in A.P., Zaharova M.A. Zapasanie jenerгии nanoporoshkom aljuminija v naprjazhenno-deformirovannom sostojanii kristallicheskoj reshetki. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2016;327(2):77–80. In Russian

10. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis. John Wiley & Sons: NY, 1974.
11. Hauffe K., Reactions in and on solids, U.S. Atomic Energy Commission: Division of Technical Information, 1962.

Information about authors:

Mostovshchikov Andrei Vladimirovich, PhD in Technical Science, Engineer, Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pasembellum@mail.ru

Ilyin Aleksandr Petrovich, Dr., Prof., Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: genchem@mail.ru